

УДК 678.073/.074(047.31)

**О. М. Касперович, Э. Т. Крутько, Л. А. Ленартович, А. Ф. Петрушеня,
А. Г. Любимов**

Белорусский государственный технологический университет

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ МОДИФИКАТОРОВ НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДА

Использование смесевых полимер-полимерных систем обусловлено ограниченностью ассортимента крупнотоннажно выпускаемых полимеров и экономической нецелесообразностью создания установок по синтезу последних. В смесевых системах удается достигнуть комплекса свойств, отличного от свойств исходных материалов, что расширяет возможности их применения. Однако в таких системах трудно достигнуть совместимости компонентов.

В статье рассматривается возможность применения термоэластопластов типа стирол-этилен-бутадиен-стирольных, стирол-бутадиен-стирольных и полиэстровых каучуков в качестве компатибилизаторов для полимер-полимерных систем на основе полиамида 6. Введение добавок позволяет добиться технологической и эксплуатационной совместимости смеси, при которой обеспечивалась бы достаточно хорошая их смешиваемость в процессе переработки и однородность в процессе эксплуатации.

В качестве модифицирующей добавки, вводимой с целью повышения деформационно-прочностных свойств композиции, использовали ароматический полиимид. Соединения данного класса широко применяются для улучшения ряда эксплуатационных характеристик различных полимерных и олигомерных систем.

Ключевые слова: смесь полимерная, совместимость, компатибилизатор, модификация, полиамид, термоэластопласт, прочность.

**O. M. Kasperovich, E. T. Krut'ko, L. A. Lenartovich, A. F. Petrushenya,
A. G. Liubimau**

Belarusian State Technological University

EVALUATION OF THE INFLUENCE OF VARIOUS TYPES OF MODIFIERS ON THE PROPERTIES OF POLYMERIC MIXTURES BASED ON POLYAMIDE

The use of mixed polymer-polymer systems is due to the limited range of large-capacity polymers produced and the economic inexpediency of creating plants for the synthesis of the latter. In mixed systems, it is possible to achieve a set of properties different from the properties of the starting materials, which expands the possibilities of their application. However, in such systems it is difficult to achieve component compatibility.

The article discusses the possibility of using thermoplastic elastomers such as styrene-ethylene-butadiene-styrene, styrene-butadiene-styrene and polyester rubbers as compatibilizers for polymer-polymer systems based on polyamide 6. The introduction of additives allows to achieve technological and operational compatibility of the mixture, which would ensure their good miscibility during processing and uniformity during operation.

An aromatic polyimide was used as a modifying additive introduced to increase the deformation-strength properties of the composition. Compounds of this class are widely used to improve a number of operational characteristics of various polymer and oligomeric systems.

Key words: polymer mixture, compatibility, compatibilizer, modification, polyamide, thermoplastic elastomer, strength.

Введение. На сегодняшний день полимерные материалы широко применяются практически во всех отраслях народного хозяйства. Ассортимент крупнотоннажных полимеров ограничен, так как обычные приемы варьирования технологических параметров синтеза не могут существенно изменить основные физико-механические характеристики полимеров. И потом, экономически нецелесообразно под каждые новые эксплуатационные требования осущест-

влять промышленный синтез различных типов полимеров, удовлетворяющих этим условиям. Поэтому сегодня стремятся создавать новые смесевые системы, которые включают в себя несколько полимеров. Поскольку при таком смешении редко достигается термодинамическая совместимость компонентов, вопросам увеличения совместимости уделяется большое внимание, ведется немалое количество научно-исследовательских работ с целью повышения

эксплуатационной совместимости компонентов в подобных системах. Важно, чтобы компоненты смеси даже в условиях гетерогенной структуры обладали технологической совместимостью, при которой обеспечивались бы их достаточно хорошая смешиваемость в процессе переработки и однородность в процессе эксплуатации.

При использовании различных наборов компатибилизаторов удается сделать акцент на получении технологически совместимых полимеров, в результате чего вполне надежно обеспечивается допустимая смешиваемость компонентов и высокие деформационно-прочностные свойства. Подбор высокоэффективных модификаторов и компатибилизаторов для несовместимых полимерных смесей является одним из главных и приоритетных направлений исследований по улучшению технологии получения качественных композиционных материалов на их основе.

Не стоит также забывать о вторичном полимерном сырье, которое нуждается в переработке. Использование вторичного сырья в качестве новой ресурсной базы является одним из наиболее динамично развивающихся направлений утилизации полимерных материалов. В настоящее время проблема переработки отходов полимерных материалов не только обретает актуальное значение с позиций охраны окружающей среды, но и связана с тем, что в условиях дефицита полимерного сырья пластмассовые отходы становятся мощным сырьевым и энергетическим ресурсом. Проблема утилизации и повторной переработки вторичных смесевых полимер-полимерных систем осложняется разными теплофизическими, прочностными и другими свойствами компонентов смеси, в связи с чем существуют трудности при их повторной переработке, заключающиеся в разных режимах переработки для каждого компонента смеси. Этот вопрос также может решаться при помощи компатибилизаторов, которые улучшают совместимость компонентов композиционного материала.

Основная часть. Целью данной работы являлось улучшение совместимости компонентов полимер-полимерной композиции путем ее модификации, в частности введением компатибилизатора, и получение композиции, пригодной для переработки методом литья под давлением.

Предметом исследования была композиция, содержащая полиамид марки ПА6 Волгамид 27, ТУ 224-038-00205311-08 и АБС-пластик 2020, ТУ 2214-019-00203521-96. В качестве добавок были использованы термоэластопласты (ТЭП) различных типов и марок – стирол-этилен-бутадиен-стирольный (СЭБС) каучук марок ТРЕ com natural и ТРЕ com black, полиэстер-

эластомер HYTEL 3078 компании Dupont и стирол-бутадиен-стирольный (СБС) каучук ДСТ-30. На втором этапе исследований к композиции добавляли N-фенилмалеимид (ФМИ) в количестве 0,1 и 0,2 мас. %, который предположительно мог выступать сшивающим агентом для полиамида и повышать деформационно-прочностные свойства получаемых смесей [1].

Экспериментальные образцы в форме лопаток согласно ГОСТ 11262–80 были получены методом литья под давлением на термопласт-автомате ВОУ 22А, при температуре литья 260°C, температуре формы 60°C. Предварительно материал подвергался сушке в течение четырех часов в вакуумной сушилке при температуре 80°C.

Полученные образцы были испытаны на растяжение согласно ГОСТ 11262–80 на разрывной машине Instron 5657 при скорости перемещения подвижного зажима 300 мм/мин.

При изготовлении композиций АБС добавляли к ПА6 в количествах от 10 до 50 мас. %. Введение АБС приводило к резкому снижению деформируемости композиции, она становилась более жесткой, притом что модуль Юнга изменялся незначительно и находился практически на одном уровне, независимо от количества вводимого АБС. При содержании АБС 30 мас. % прочность композиции была сопоставима с чистым ПА6.

В работе использовались ТЭП, имеющие различную химическую природу, что позволило проследить взаимодействие отдельных фаз на уровне образования межмолекулярных связей. ТЭП вводили в композиции в количествах 5, 10 и 15 мас. %. При введении ТЭП закономерно произошло снижение предела текучести, прочности при разрыве, увеличение значения деформации и Модуля Юнга, что свидетельствует о повышении деформируемости материала, о снижении напряжения сдвигового течения, когда атомы и сегменты цепей начинают проскальзывать относительно друг друга [2].

Необратимая пластическая деформация наблюдалась при меньшей нагрузке, материал становился более пластичным и менее жестким.

При введении ТРЕcom natural оптимальным количеством ТЭП явилось 10 мас. %. При этом прочностные показатели композиции были максимальными, хотя и ниже, чем для исходной композиции ПА6 – АБС, при незначительном снижении модуля Юнга, что является целесообразным для таких жестких материалов, как ПА6 и АБС. При этом следует отметить композицию ПА6 – АБС 10 мас. % – ТРЕcom natural 10 мас. %, для которой наблюдалось повышение прочности с 36,62 МПа для исходной смеси до 47,31 МПа для указанной композиции (рис. 1).

Влияние ФМИ на деформационно-прочностные свойства

| Композиция | Предел текучести при разрыве, МПа | Относительное удлинение при пределе текучести, % | Прочность при разрыве, МПа | Относительное удлинение при разрыве, % | Модуль Юнга, МПа |
|---|-----------------------------------|--|----------------------------|--|------------------|
| ПА6 + АБС 10 мас. % | 47,1 | 3,8 | 36,6 | 101,0 | 1717,0 |
| ПА6 + АБС 10 мас. % + 10 мас. % ТРЕcom black | 40,8 | 3,8 | 39,7 | 25,5 | 1642,0 |
| ПА6 + АБС 10 мас. % + 10 мас. % ТРЕcom black + 0,1 мас. % ФМИ | 48,9 | 3,9 | 44,7 | 34,2 | 1735,0 |
| ПА6 + АБС 10 мас. % + 10 мас. % ТРЕcom black + 0,2 мас. % ФМИ | 51,0 | 4,2 | 46,4 | 35,3 | 1691,0 |
| ПА6 + АБС 30 мас. % | 45,3 | 3,7 | 51,83 | 7,7 | 1700,0 |
| ПА6 + АБС 30 мас. % + 5 мас. % Hytrel 3078 | 44,9 | 4,2 | 31,4 | 19,0 | 1572,0 |
| ПА6 + АБС 30 мас. % + 5 мас. % Hytrel 3078 + 0,1 мас. % ФМИ | 50,9 | 4,4 | 45,3 | 17,4 | 1554,0 |
| ПА6 + АБС 30 мас. % + 5 мас. % Hytrel 3078 + 0,2 мас. % ФМИ | 46,7 | 3,7 | 45,1 | 18,5 | 1781,0 |

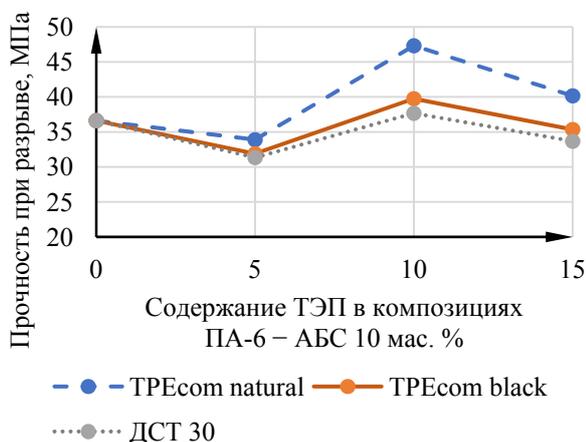


Рис. 1. Зависимость прочности при разрыве композиции ПА6 – АБС (10 мас. %) от содержания ТЭП

По-видимому, при температурах переработки композиции ТЭП происходит упорядывающе-разупорядывающий переход, вследствие которого в полимер-полимерной смеси образуются регулярные, упорядоченные микродомены, характеризующиеся дальним порядком [3], что способствует повышению прочности.

В целом следует отметить, что введение ТЭП типа СЭБС и СБС привело к увеличению деформационных характеристик материала по сравнению с исходной композицией и максимум наблюдался для концентрации 10 мас. % ТЭП.

Введение ТЭП полиэфирного типа привело к резкому снижению всех показателей.

Концентрационная зависимость прочности при разрыве от концентрации АБС имела выраженный минимум при содержании АБС 20 мас. %. Однако введение ТЭП типа СЭБС и СБС для

этих композиций привело к резкому (до 100%) росту прочности при разрыве (рис. 2).

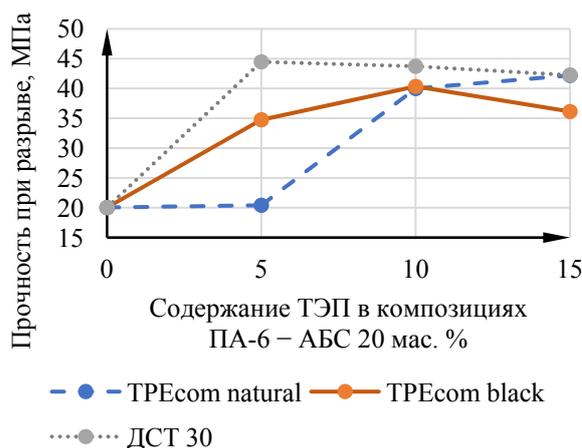


Рис. 2. Зависимость прочности при разрыве композиции ПА6 – АБС (20 мас. %) от содержания ТЭП

В целом добавление ТЭП стирольного типа в количестве 10 мас. % приводило к повышению прочности и жесткости композиции.

Одним из эффективных путей целенаправленного регулирования свойств промышленно выпускаемых полиамидов является их химическая модификация полифункциональными реакционноспособными соединениями [4]. Наличие в макромолекулах полиамидов карбоксильных и аминогрупп, способных взаимодействовать с полифункциональными мономерными и олигомерными модификаторами, дает возможность получить материалы, обладающие свойствами сшитых полимеров с повышенными деформационно-прочностными, адгезионными характеристиками по отношению к различным

субстратам, устойчивостью к воздействию термоокислительных процессов, агрессивно действующих сред и др. [5].

В связи с этим в работе было исследовано влияние модифицирующей добавки N-фенилмалеимида, которая вводилась в композиции в количестве 0,1 и 0,2 мас. %.

Во всех исследуемых композициях введение добавки привело к повышению прочности и модуля упругости при разрыве, независимо от типа используемого ТЭП, поскольку известно, что имидосодержащие соединения являются эффективными модификаторами многих полимеров, в том числе и алифатических полиамидов [5].

Вероятно, в процессе химической модификации полимер-полимерной смеси N-фенилмалеимидом идет воздействие именно на фазу полиамида и протекают реакции, приводящие к увеличению молекулярной массы ПА-6 за счет взаимодействия карбоксильных групп N-фенилмалеимида с концевыми аминогруппами полиамида, поскольку двойные связи N-фенилмалеимида способны активироваться соседними карбонильными группами имидного цикла и

раскрываться при взаимодействии с соединениями, содержащими подвижный атом водорода (амидогруппы в элементарных звеньях ПА-6). В совокупности эти процессы приводят к изменению надмолекулярной структуры ПА-6, обуславливая изменения механических, термических и адгезионных свойств полимера [4].

Заключение. Таким образом, в ходе выполнения работ изучено влияние типа модификатора на деформационно-прочностные свойства композиций. Так, введение ТЭП типа СБС и СЭБС в полимер-полимерную смесь на основе ПА6, содержащую 20 мас. % АБС, привело к увеличению прочности при разрыве в два раза.

Модификация полимер-полимерных смесей малыми количествами N-фенилмалеимида (0,1 мас. %) способствовала повышению деформационно-прочностных свойств композиций независимо от типа используемого ТЭП, поскольку действие модификатора было направлено на фазу полиамида. В случае ТЭП типа СЭБС прочность при разрыве увеличилась на 11%, полиэстрового типа – на 31%.

Литература

1. Модифицированный поликапроамид и клей-расплав на его основе / Н. Р. Прокопчук [и др.] // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2018. № 2. С. 40–45.
2. Пол Д., Бакнелл К. Полимерные смеси. Т. II: Функциональные свойства. СПб.: Научные основы и технологии, 2009. 606 с.
3. Ma S. K. Modern Theory of Critical Phenomena (1976) Benjamin / Cummings.
4. Выгодский Я. С. Анионная полимеризация ϵ -капролактама и его сополимеризация с ω -дodeкалактамом в присутствии ароматических полиимидов // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. 2006. Т. 48, № 6. С. 885–891.
5. Биран В. В. О модифицирующем действии N,N'-бис-имидов ненасыщенных дикарбоновых кислот на алифатические полиамиды // Доклады АН БССР. 1983. Т. 27, № 8. С. 717–719.

References

1. Prokopchuk N. R., Krut'ko E. T., Zhuravleva M. V., Hloba A. I. Modified polycaproatamide and hot melt glue based on it. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoeology, 2018, no. 2. pp. 40–45 (In Russian).
2. Pol D., Baknell K. *Polimernyye smesi. T. II: Funktsional'nyye svoystva* [Polymer blends. Vol II. Functional properties]. St. Petersburg, Nauchnyye osnovy i tekhnologii Publ., 2009. 606 p.
3. Ma S. K. Modern Theory of Critical Phenomena (1976) Benjamin / Cummings.
4. Vygodskiy Ya. S. Anionic polymerization of ϵ -caprolactam and its copolymerization with ω -dodecylactam in the presence of aromatic polyimides. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya* [Highmolecular compounds], series A, 2006, vol. 48, no. 6, pp. 885–891 (In Russian).
5. Biran V. V. The modifying effect of N,N'-bis-imides of unsaturated dicarboxylic acids on aliphatic polyamides. *Doklady AN BSSR* [Reports of the Academy of Sciences of the BSSR], 1983, vol. 27, no. 8, pp. 717–719 (In Russian).

Информация об авторах

Касперович Ольга Михайловна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: kasperovichvolha@yandex.by

Крутько Эльвира Тихоновна – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ela_krutko@mail.ru

Ленартович Лилия Алексеевна – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: liliya.popova@mail.ru

Петрушеня Александр Федорович – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: petraf@gmail.com

Любимов Александр Геннадьевич – кандидат технических наук, доцент кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: lubimov@belstu.by

Information about the authors

Kasperovich Volha Michaylovna – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kasperovichvolha@yandex.by

Krut'ko El'vira Tikhonovna – DSc (Engineering), Professor, Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ela_krutko@mail.ru

Lenartovich Liliya Alekseyevna – PhD (Engineering), Senior Lecturer, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: liliya.popova@mail.ru

Petrushenya Aleksandr Fedorovich – PhD (Engineering), Senior Lecturer, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: petraf@gmail.com

Liubimau Aleksandr Gennadievich – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lubimov@belstu.by

Поступила 23.01.2020